CMP-Cu 薄膜の表面活性化常温直接接合における真空露出量の影響の評価

重藤 暁津*, 伊藤 寿浩**, 須賀 唯知**

Effect of Exposure to Vacuum Condition in Room-Temperature Direct Bonding of CMP-Cu Thin Films by Surface Activated Bonding (SAB) Method

Akitsu SHIGETOU*, Toshihiro ITOH** and Tadatomo SUGA**

* 東京大学先端科学技術研究センタ (〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1)

** 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo (4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904)

**Graduate School of Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)

Abstract

In this study, we optimized the vacuum condition for direct bonding of CMP-Cu films using the surface activated bonding (SAB) method at room temperature. The quality of bonding with the SAB method depends strongly on the cleanness of the surface activated by the Ar atom beam irradiation. Therefore, the relationship between the vacuum condition and bonded area was evaluated with the amount of exposure (Pa · s) as the parameter. Our results show that the critical exposure condition to obtain a full bonded area on the surface is around 0.1 Pa · s. The numbers of molecules colliding with the active surface conceivably determined the cleanness of the surface, and XPS observation showed that oxidation of the surface could be prevented at this level of exposure.

Key Words: Surface Activated Bonding (SAB) Method, CMP-Cu, Exposure, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

1. 緒 言

高性能・多機能化のための異種信号・異種材料混載が求められる現在のエレクトロニクス実装技術において、接続プロセスの低温（常温）化は重要である。これは、熱膨張係数 (coefficient of thermal expansion, CTE) の違いに起因する配線やモジュール間の接続部の信頼性低下などを防ぐ目的のほか、接合時の位置決め精度の向上により高密度配線接続に貢献することが期待されているためである¹⁾。特に最近では、抵抗率が従来の Al 配線より低く、かつ Al より高いエレクトロマイグレーション (electro-migration, EM) 耐性を有する Cu 配線に対してこの要求が強まっている。表面活性化常温接合法 (surface activated bonding, 以下 SAB 法と略記する) は、原子的視野で清浄な固体表面間に働く結合力を利用した接手法であるため従来の方法と異なり加熱プロセスが不要であることに加え、材料間の直接接合が得られるという利点がある^{2,3)}。原子的に清浄な表面は真空雰囲気中で Ar 原子の高速ビーム (Ar Fast Atom Beam, Ar-FAB) やイオンビームなどの物理的衝撃、またはプラズマ照射などによる化学的処理を用いて表面の酸化物や吸着物などの不活性な層を除去することで創成され、このような表面どうしを接触させることで大きな結合力が得られる。ただし、常温では表面が接触したあとの変形によって接触面

積が劇的に拡大することは期待できないため、十分な初期接触面積を確保するために材料表面をあらかじめ平坦化する必要がある。平均面粗さ (Ra) が 1 nm 以下の Si ウエハの接合では、ごく小さな荷重を印加して表面の一部を接触させれば、接触端近傍の表面間に働く引力の作用によって自動的に接合領域が拡大することが確認されている^{4),5)}。金属材料の場合は、接触時に表面の微小な凹凸が塑性変形する効果により、実際にはこれより大きな表面粗さ条件でも全面的な接合が可能であることが予想されているが⁶⁾、接合を確実にするためには、Cu の場合においても Si ウエハと同等の平均粗さ数 nm 以下の平坦さを有することが望ましい。CMP (chemical mechanical polishing) プロセスはすでに LSI 層間絶縁膜の平坦化や貫通電極の埋め込みなどに実績のある研磨法で、酸化プロセスと機械的研磨の併用により金属や絶縁体の表面粗さをウエハレベルの大幅面積で数 nm 以下に制御することが可能である⁷⁾。したがって、SAB 法による Cu 配線の常温直接接合は CMP プロセスによって平坦化された Cu 表面 (以下 CMP-Cu と略記する) の接合ということになる。

SAB 法による CMP-Cu の常温直接接合において、接合強度などに影響する主要なもう 1 つの要素が表面の活性度である。例えば、表面活性化から試料表面が接触するまで数分を要する場合、Au 試料では 0.1 Pa 程度の真空圧力で母材

破断強度に匹敵する結合力を得られるのに対し、Siでは同等の結合力を得るために 1×10^{-6} Pa以下の真空圧を要する^{3)~5)}。しかし、CMP-Cuについては、従来の常温接合実験に用いられてきた単結晶Cuなどの標準試料と表面状態が異なり、このような条件が明確になっていない。したがって本報告では、活性化されたCMP-Cu表面の酸化・吸着挙動を観察することで、十分な結合力を得るための真空条件の最適化を行った。具体的には、CMP-Cu薄膜試料を用いて、Ar高速原子ビームにより活性化された表面が接触・接合するまでの間に真空雰囲気へ露出される度合いが接合面積に及ぼす影響を評価した。

2. 実験手順

Fig. 1(a)に試料の概要を示す。試料は $6 \times 6 \text{ mm}^2$ と $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の2種類の寸法を有するCMP-Cu薄膜である。これらの試料は、熱酸化されたSiウエハ上にバリアメタルとしてTaN、電解めっきのシード層としてCuをスパッタ蒸着したあとに電解めっきCu薄膜を形成して、その表面をCMPプロセスで平坦化することで作成された。CMP-Cu薄膜の厚さは約 $2 \mu\text{m}$ で、Fig. 1(b)のAFM (atomic force microscope)像に示されているように平均面粗さは約 0.3 nm である。この粗さは、過去のSiなどに関する常温接合結果から、十分に表面間の密着が達成されると予測される値である。また、薄膜表面は、CMPプロセス後の表面の酸化により粗さが増大することを防ぐため、クエン酸洗浄によりパッシベーション処理がなされている。

実験の流れは以下のとおりである。まず、CMP-Cu薄膜表面を被覆している不活性な吸着物・酸化物の厚さを測定し、表面活性化のために必要なエッチング量を決定するためにXPS (X-ray photoelectron spectroscopy)装置内で表面組成の深さ方向分析を行った。次に試料を表面活性化常温接合装置に導入し、Ar高速原子ビーム照射により前の測定で得られた厚さの表面を除去し、表面を活性化した。活性化された表面は異なる露出条件の真空雰囲気中に暴露されたあとで荷重を印加されて互いに接触し、接合された。接合された試料に対してはダイシェアテストが行われ、破断面から接合面積の全表面に対する割合を測定し、真空雰囲気への露出の度合いが接合面積に及ぼす影響を評価した。露出の度合いを表す量として、圧力・露出時間(Pa・s)を単位とする露出量(exposure)を用いた。また、ここで述べる接合面積とは、光学顕微鏡によって観察されたCMP-Cu薄膜の破断面で、薄膜またはチップ内部からの破壊が発生している領域の和を意味する。したがって、原子の視野で測定した場合の真実接合面積より大きい値になると考えられる。接合面積による評価を行った理由は、SAB法による接合強度が母材破断強度に近い大きさで、シェア試験における破断が薄膜-チップ界面のような付着強度の小さい部分やチップ内部のクラックなどの応力集中部分から主に発生す

Fig. 1 (a) Schematic representation of the CMP-Cu thin film sample; (b) AFM images of the surface

Table 1. Summary of experimental conditions; (a) for XPS observation and (b) for the SAB method

vacuum pressure	7×10^{-7} Pa	vacuum pressure	$\sim 1.3 \times 10^{-6}$ Pa
ion gun source	1000 eV, 20 mA	Ar-FAB source	15 mA, 1.5 kV
X-ray source	10 kV, 30 mA	irradiation distance	7 cm
scan step	0.1 eV	contact pressure	10 MPa
peak resolution	0.65 eV	loading time	30 s
incident angle	4°

Fig. 2 Schematic representation of the bonding apparatus for the SAB experiment

るため、接合界面の真実の強度と測定された接合強度が対応していないことにある。

前述のXPS測定と接合実験の諸条件、ならびに接合実験を行った常温接合装置の概略をそれぞれTable 1(a), (b)とFig. 2にまとめる。Table 1のXPS測定条件においては、Al K α 線(1496 eV)のモノクロメータを用いた。深さ方向分析に用いたArイオンビームのエッチング率はCMP-Cu表面で事前に測定され、約 1 nm/min と判明している。Fig. 2に示

した常温接合装置は、高真空チャンバ内に2つのAr高速原子銃と試料ステージ、圧接軸を備えた構造をしており、チャンバ内をターボ分子ポンプにより約 1.3×10^{-6} Paまで排気することができる。下側の試料ステージには小さいほうの試料を固定し、上側の圧接軸に装着したジグに大きいほうの試料を反転させて取り付け下側試料と対向させる。上側試料用のジグは周囲を板バネで支えられ、かつ球面支点を介して圧接軸と接しており、下側試料との接触時に試料の傾きに応じて上側試料を微動させ、片当たりを解消することができる。CMP-Cu薄膜の場合、試料表面全体を接触させるのに要する圧力は約10 MPaであった。接触荷重は30 s印加される。また、2つあるAr高速原子銃は上下の試料表面をそれぞれ個別に活性化できるよう設置されており、CMP-Cu薄膜表面に対するエッチング率は事前の測定から約3 nm/minと判明している。真空雰囲気への露出量の変化については、1) 接合を行う雰囲気の真空圧力が 2.0×10^{-5} Paで一定で露出時間を変化させた場合と2) 露出時間が60 sで一定で真空圧力を変化させる場合、の2種類の検討を行った。

3. 結果と考察

Fig. 3(a)にXPSによる表面活性化前のCMP-Cu薄膜表面の組成の深さ方向分析結果を示す。分析結果から、薄膜表面を被覆している不活性な酸化物・吸着物の存在を示すO1s, C1sは約8 nmの深さで数%前後に減少し、約10 nm以上の深さではCu2p3/2の存在が顕著になる様子が観察された。したがって、表面活性化に要するエッチング量を10 nmに決定した。この間のCuの化学的結合状態を示すために測定したCu2p3/2ピークとCuLMMオージェピークをFig. 3(b)に表す。Cu2p3/2ピークの形状から、パッシベーション処理に由来すると推測されるCuO (934 eV前後)のピークが表面から約2 nmの深さまで存在し、そのあとはCu, または自然酸化膜であるCu₂Oを示す932.5 eV前後のピークが支配的になっている様子が見られる。CuLMMピークはCu₂OとCuを分離観察するために用いた⁹⁾。ピーク形状の変化から、約5~8 nmの深さで組成がCu₂OからCuに変化しており、それ以降の深さはほぼCuが占めていることがわかった。

Fig. 4に真空雰囲気への露出量の変化にともなう接合面積の推移を示す。また、光学顕微鏡で撮影されたダイシエアテスト後の破断面の例も併せて示す。図から、真空圧力一定・露出時間一定のどちらの場合においても接合面積は露出量の変化に対してほぼ同様の挙動を示し、試料表面のほぼ全域で接合が得られる限界の露出量は0.1~0.2 Pa・sであることが判明した。この結果から、活性化されたCMP-Cu表面の結合力は真空雰囲気中で表面に入射する酸素などの吸着物の分子数によって決定されると考えられる。ここで、活性表面に入射するのが酸素のみで、かつ入射した

Fig. 3 (a) Depth profile of the composition of CMP-Cu film taken by XPS; (b) Cu2p3/2 and Cu LMM spectra corresponding to the etching depth

Fig. 4 (a) An example of the debonded surface after die-shear test; (b) Shift of the bonded area corresponding to the exposure

酸素すべてが酸化物Cu₂Oを形成し、均一に配列すると仮定すると、活性表面上に酸化物の単分子層が形成されるのに要する時間 t はギブス(Gibbs)の吸着式を利用して次のように求められる。

Fig. 5 XPS spectra of the CMP-Cu film surface after the exposure to the vacuum condition in the amount of 0.1 Pa·s

$$t = N/\Gamma, \quad \Gamma = P/(2\pi M k_B T)^{1/2} [\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

N は単分子層の単位面積あたりに含まれる酸素イオン数、 Γ は単位時間内に単位面積中に入射する分子数、 M は酸素分子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T は温度(K)である。 Cu_2O は単位格子(格子定数: $4.27 \text{ \AA}$)中に酸素イオン2個を含むので⁸⁾、 N は約 1.1×10^{19} になる。また、 P に真空圧一定で露出実験を行った際の圧力 $2.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 T に 300 K を代入すると t は15s程度の値なので、酸化物単分子層が形成されるのに要する露出量はおよそ $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と見積もられる。この値は測定された限界露出量 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ よりはるかに低い。したがって、実際の活性表面の挙動は、酸化物単分子層の形成によって表面間の結合力が失われるというのではなく、酸化物・吸着物がある程度の厚さまで成長して横方向に連続的な膜になるまである程度の活性度が維持されていると考えられる。また、表面の微小な凹凸が接合時に変形を起こすことで酸化物皮膜が部分的に破断し、活性な表面が新生して結合力に寄与している可能性も考えられる。限界露出量でのCuの結合状態を評価するためにを行ったXPS測定の結果をFig. 5に示す。図は表面活性化後、 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の露出を経たCMP-Cu薄膜表面の結合状態を表すCu2p3/2, CuLMM, C1s, O1sピークである。C1sは露出時間中の装置内壁などからの吸着物に、O1sはCuの酸化が一部進行したことに主に由来すると推測されるが、Cuと比べてその強度は小さい。それに対し、Cu2p3/2とCuLMMのピーク位置からはCuの存在が Cu_2O に対して優勢である様子が見られることから、この露出条件下でも薄膜表面の活性度がある程度保たれている可能性が示唆された。

4. 結論

本報告では、CMP-Cu薄膜の表面活性化常温接合において、活性化された薄膜表面が真空雰囲気に出露される度合いが接合性に及ぼす影響を明確にした。平均粗さ 0.3 nm のCMP-Cu薄膜は、表面に存在する約 10 nm の厚さの酸化物・吸着物層をアルゴン高速原子ビームにより除去したあと、異なる条件の真空雰囲気に出露され、露出の度合いと接合面積の関係が評価された。その結果、接合面積の推移は露出量($\text{Pa}\cdot\text{s}$)によって評価することが可能で、真空圧力が一定で露出時間を変化させた場合と露出時間が一定で真空圧力を変化させた場合の両方において、薄膜表面のほぼ全域で接合を得られる限界の露出量が $0.1 \sim 0.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることが判明した。この結果から、活性な表面に入射する吸着分子数が表面間の結合力を決定していると考えられる。また、 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の露出量においても薄膜表面ではある程度の活性度が保たれている可能性がXPS測定によって示唆された。

(2006.1.16-受理)

文 献

- 1) T. Suga: "Feasibility of Surface Activated Bonding for Ultra-fine Pitch Interconnection", Proc. The 50th Electronic Components and Technology Conference, IEEE, pp. 702-705, 2000
- 2) T. Suga, Y. Takahashi and H. Takagi: "Surface Activated Bonding—An Approach to Joining at Room Temperature", Ceram. Trans. Jpn., Vol. **35**, pp. 323-331, 1993
- 3) T. R. Chung, et al.: "Wafer Direct Bonding of Compound Semiconductors and Silicon at Room Temperature by the Surface Activated Bonding Method", Applied Surface Science, Vol. **117/118**, p. 808, 1997
- 4) H. Takagi and R. Maeda: "Aligned Room-Temperature Bonding of Silicon Wafers in Vacuum by Argon Beam Surface Activation", J. Micromech. Microeng., Vol. **15**, pp. 290-295, 2005
- 5) H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda and T. R. Chung: "Surface Activated Bonding of Silicon Wafers at Room Temperature", Appl. Phys. Lett., Vol. **68**, pp. 2222-2224, 1996
- 6) K. Takahashi and T. Onzawa: "The Effect of Surface Roughness on the Low Energy Bonding", J. of High Pressure Inst. of Japan, Vol. **35**, p. 159, 1997
- 7) 土肥俊郎, 河西敏雄, 中川威雄: "半導体平坦化CMP技術", 工業調査会, 1997
- 8) Structure types: <http://phycomp.technion.ac.il/~ira/types.html>
- 9) N. Takehiro, et al.: "Oxidation States of Submonolayer Copper Islands on a Pd(111) Surface Exposed to Oxygen", J. Surface Science, Vol. **441**, pp. 199-205, 1999